



鉄酸化物系熱電半導体の物性と応用

著者	野崎 友大
号	55
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4459号
URL	http://hdl.handle.net/10097/62006

氏 名	の ぎ き と も ひ ろ		
授 与 学 位	野 崎 友 大		
学位授与年月日	博士 (工学)		
学位授与の根拠法規	平成23年3月25日		
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項		
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻		
指 導 教 員	鉄酸化物系熱電半導体の物性と応用		
論 文 審 査 委 員	主査	東北大学教授 梶谷 剛	東北大学教授 佐久間昭正
		東北大学教授 藤原 巧	東北大学准教授 宮崎 譲

論 文 内 容 要 旨

現在化石燃料から得られる熱エネルギーのうち2/3は廃熱として棄てられている。熱流から電気エネルギーを得ることができる熱電発電は、この廃熱を利用したクリーンな発電技術として注目されている。熱電発電デバイスに求められる条件として、①熱電性能が高いこと、②価格が安いこと、③使用温度域で構造的にも化学的にも安定であること、④安全であることが挙げられる。①の熱電材料の性能の指標としては無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ がある。ここで、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。 ZT が大きいほど熱電発電の最大変換効率も大きくなり、熱電性能が高い。これまで、主に①の熱電性能中心の材料探索がおこなわれてきた。しかし、実際に熱電発電デバイスの性能を評価する上では①と②の両方を考慮した発電コストが重要である。このような考えに基づく安価な材料であれば熱電性能はそれほど高くなくとも熱電発電デバイスの候補となりうる。現在市販されている Bi_2Te_3 系の熱電発電デバイスは高い熱電性能を示す。しかし、希少な元素を使っているため高価であり、使用温度域はせいぜい 550 K までと比較的低く、有毒な Te を使っており安全性・環境負荷の面で好ましくない。結果として、熱電発電は普及どころかあまり認知さえされていない状況である。これに対して現在、原材料が安価な酸化物材料に注目が集まっている。酸化物材料は③と④の条件は満たしているため、性能と価格の兼ね合いで Bi_2Te_3 系と同等以上の発電コストが達成できれば熱電発電の普及が現実味を帯びてくる。

本論文は鉄酸化物(P 型 CuFeO_2 、N 型 Fe_3O_4)の物性評価を通して熱電性能を向上し、さらに性能を向上した材料を用いた熱電発電デバイスを作製・評価して、鉄酸化物熱電発電デバイスの実用化の可能性を検討したものである。

本論文はこれらの結果をまとめたもので、全編7章からなる。

第1章は序論であり、熱電発電デバイスや鉄酸化物熱電発電材料に関するこれまでの研究結果及びその問題点について述べ、それらをもとに鉄酸化物熱電発電材料の \overline{ZT} (測定範囲における ZT の平均値)の目標値 0.035 と、鉄酸化物熱電発電デバイスの初動発電コストの目標値 1,250 円/W を示している。また、

性能向上の指針として、部分置換によるキャリア密度の最適化と、元素固溶(格子欠陥の導入)による熱伝導率の低減の2つを挙げている。

第2章は本研究で用いた試料の作製方法、評価方法について述べたものである。試料作製は固相反応法で行った。得られた焼結体について、粉末X線回折(XRD)により生成相の同定を行った。XRDのデータをもとにRietveld解析を行い、試料の結晶構造を調べた。試料の電子状態はX線光電子分光(XPS)で、ゼーベック係数は定常直流法で、電気伝導率は直流四端子法で、熱伝導率はレーザーフラッシュ法で真空中にて測定した。走査型電子顕微鏡(SEM)とレーザー顕微鏡を用いて試料の断面観察を行った。熱機械分析装置を用いて試料の平均線膨張率を大気中で測定した。熱電発電デバイスの作製には通電加熱焼結(SPS)法を用い、得られたデバイスの大気中における発電特性を評価した。測定した熱電特性から発電特性に関するシミュレーションを行い、実験値と比較した。また、 CuFeO_2 のスピンダイナミクスを冷中性子非弾性散乱実験によって研究した。

第3章はP型鉄酸化物 CuFeO_2 の熱電性能の向上について述べたものである。まず、キャリア密度の最適化に取り組み、 Fe^{3+} サイトを2価の陽イオンで部分置換することでホールがドーピングされ、電気伝導率が増加するという結果を得た。また、 Fe^{3+} サイトを2種類の元素で置換(ダブルドーピング)したところ、1種類の元素で置換(シングルドーピング)した場合と比べ固溶域がわずかに広がり、高い電気伝導率を得られた。 Fe^{3+} の Ni^{2+} 置換によってホールがドーピングされるサイトを明らかにするためXPSにより、各イオンの

電荷について測定を行ったところ、 FeO_2 層中のOサイトのホールが増加することが示唆された。

次に、元素固溶による熱伝導率の低減に取り組み、 Fe^{3+} サイトを Cr^{3+} ないし Mn^{3+} で置換することで熱伝導率が CuFeO_2 のそれぞれ1/2ないし1/4まで低減することを明らかにした(図1)。 Mn^{3+} の置換で熱伝導率が大幅に低減したのは FeO_2 層中にヤーンテラー歪みを有する MnO_6 八面体が局所的に導入された結果であることを明らかにし、結晶構造が少し異なる物質で固溶体を作製することが熱伝導率の低減に非常に有効であるという新たな指針を得た。ただし CuFeO_2 に Mn^{3+} を置換した場合、 MnO_6 八面体のヤーンテラー歪みによるキャリアのセルフトラッピングで電気伝導率が大幅に減少してしまい、 $\overline{\sigma T}$ は減少した。それに対し、 Cr^{3+} 置換した場合で熱伝導率の低減とホールドー

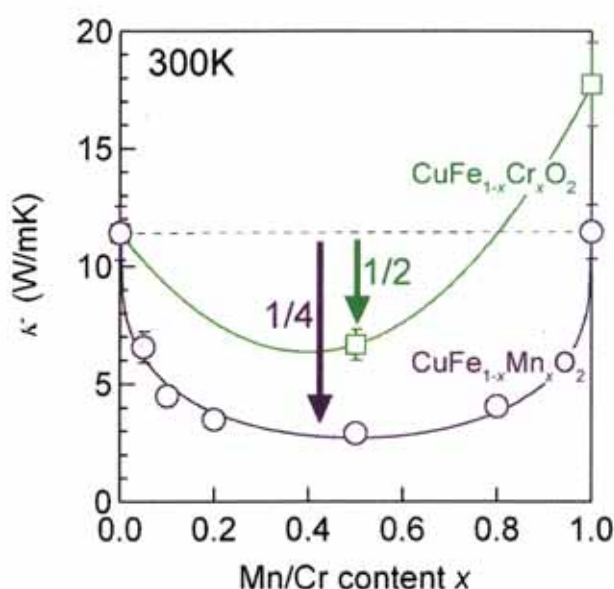


図1. $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (○)と $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ (□)の室温における熱伝導率。

プの両立に成功し、 \overline{ZT} の向上が得られた。ここで得られた $\overline{ZT} = 0.046$ の $\text{Cu}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を熱電発電デバイスのP型材料とした。この材料は \overline{ZT} の目標値0.035を達成している。

第4章はN型鉄酸化物 Fe_3O_4 の熱電性能の向上について述べたものである。キャリア密度最適化のため $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$)を作製し、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ の範囲でキャリア密度を制御した。置換量 x が増加すると電気伝導を担う Fe^{2+} が減少するため、ゼーベック係数は増加、電気伝導率は減少する。結果として $x = 0.6$ の組成で高い熱電性能を得た。 Fe_3O_4 には電気伝導に関わる八面体型のBサイトと関わらない四面体型のAサイトが存在するが、 $x = 0.6$ の組成ではBサイトを置換する $M = \text{Ni}^{2+}$ の場合とAサイトを置換する $M = \text{Zn}^{2+}$ の場合で電気伝導率に顕著な差は見られなかった。それに対して、室温における

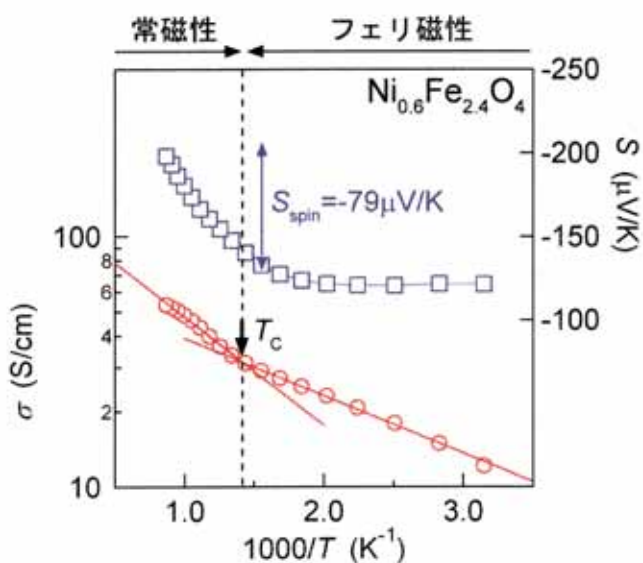


図2. $\text{Ni}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ の電気伝導率(○)とゼーベック係数(□)の温度依存性. T_c において電気伝導率の傾きの変化とゼーベック係数の増加が見られる.

熱伝導率は置換元素 M によって大きく異なり、Aサイト置換試料の方がBサイト置換試料よりも熱伝導率が低くなるという結果を得た。 $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の熱伝導率はイオン半径の差が大きいほど小さくなるという、格子欠陥が支配的にフォノンを散乱するモデルでよく説明できることを明らかにした。さらにフェリ磁性転移温度 T_c において $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の電気伝導率の傾きの変化と、ゼーベック係数の急激な増加を観測した。このゼーベック係数の増加をフェリ磁性状態と常磁性体状態のスピンエントロピーの寄与の差を考慮することで定量的に説明した(図2)。以上の結果から得られた $\overline{ZT} = 0.018$ の $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ を熱電発電デバイスのN型材料とした。ただし、この材料は \overline{ZT} の目標値0.035の達成率は50%程度であり、さらなる性能向上が望まれる。

第5章は第3章と第4章で性能向上を行ってきた鉄酸化物材料を用いた熱電発電デバイスの試作と評価を行った結果について述べたものである。安価で熱履歴に強いデバイスとして高温側のPN材料間を金属電極で架橋せず、直接接合するデバイス作製法を採用した。SPS法でPN材料を一体化し、一体化した試料を切り出し、電極もSPS法で接合することで直接接合型のデバイスを作製した(図3)。PN材料の一体化の際にN型材料に生じるひび割れが問題であったが、SPS条件の最適化によりひびの少ないPN一体化試料が得られ、直接接合型デバイスの切り出しに成功した。ひび割れを完全になくすためにはP型材料とN型材料の熱膨張率をより近づける必要がある。低温側の金属電極としてAgペーストとAg板を用いた鉄酸化物熱電発電デバイスを作製し、大気中における発電特性を測定した。現状では、低温側の電極として高価なAgを使っていること、PN接合部やPN材料-金属電極間の接触抵抗が大きい

こと、大気中ではPN材料の酸化が起こるため測定温度が 700 K と低めであることから、発電コストは 92,210 円/W と Bi_2Te_3 系のデバイスの 1,250 円/W よりも 2 桁ほど高い値となっている。しかしシミュレーションによると電極材料の最適化と高温まで使用可能な酸化防止コーティングを行うことで発電コストは最大で 200 円/W まで下げることができ、鉄酸化物熱電発電デバイスも十分に実用化の可能性があるとと言える。

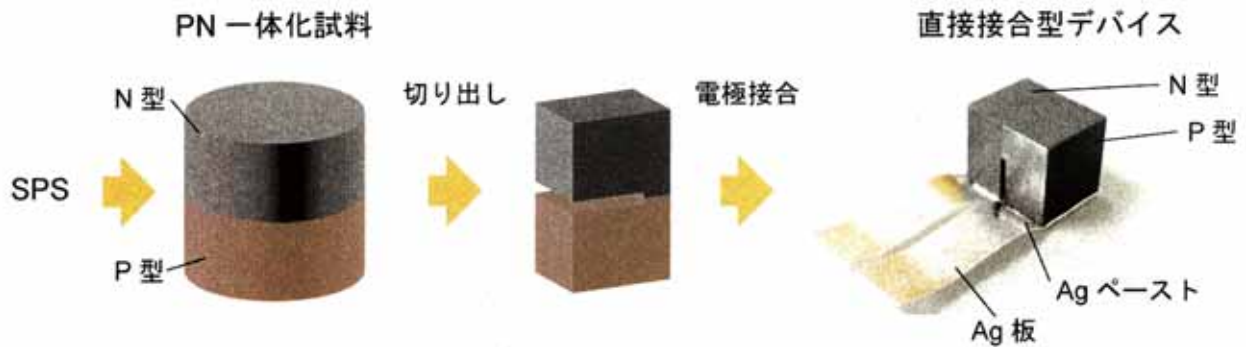


図 3. 直接接合型デバイスの作製方法及び作製したデバイスの外観写真(右).

第 6 章は冷中性子非弾性散乱実験により三角格子反強磁性体である CuFeO_2 のスピンドYNAMICS を測定した結果について述べたものである。これまで常磁性相と報告されていた $T_{\text{N1}} = 14 \text{ K}$ 以上の領域で準弾性散乱強度を観測し、その温度依存性と波数依存性から、低温相のスピン液体相と高温相のハイゼンベルグ常磁性相の 2 つの相が存在しており、これらの 2 つの相は 100 K 付近でクロスオーバーしていることを明らかにした。スピン液体相の存在は 100 K 以下で CuFeO_2 の帯磁率がキュリーワイス則から外れるという報告とよく一致する。また、ハイゼンベルグ常磁性の領域でもスピンは完全にランダムにはなっておらず、短距離相関が存在することを明らかにした。この結果を踏まえて、 CuFeO_2 のゼーベック係数が室温以上で増加するのは、短距離相関が徐々に失われていくのに従ってゼーベック係数のスピンエントロピーの寄与が徐々に増加しているためであると結論した。さらに、 CuFeO_2 の Fe^{3+} サイトを非磁性の Al^{3+} で置換することによって磁気相関を希釈するとフラストレーションも緩和され、スピン揺らぎの大きさに差が現れることを明らかにした。

第 7 章は総括であり、以上の結果を要約して本研究の結論を述べたものである。

論文審査結果の要旨

温度差から電気エネルギーを得ることができる熱電発電は、クリーンな廃熱利用発電技術として注目されている。本研究では高温熱源からの発電に使用できる安価な鉄酸化物系熱電発電デバイスの実現を目指した。層状酸化物である CuFeO_2 (P 型) と Fe_3O_4 (N 型) に注目し、 $\overline{ZT} = 0.035$ を目標に、キャリア密度の最適化と格子欠陥の導入により \overline{ZT} を向上した。ここで、 \overline{ZT} は無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率、 T : 絶対温度) の 300 K から 1200 K における平均値である。さらに、最大の \overline{ZT} が得られた材料を用いて熱電発電デバイスを試作した。

CuFeO_2 において、 Fe^{3+} サイトを 2 価の陽イオンで部分置換するとホールがドープされ、 σ が劇的に向上することがわかった。また、 CuFeO_2 や部分置換した試料では温度上昇とともに S が徐々に増加した。一方、 Fe^{3+} サイトを Mn^{3+} や Cr^{3+} で部分置換すると κ がそれぞれ無置換の CuFeO_2 の約 1/4 と約 1/2 まで低減することがわかった。 Mn^{3+} 置換で大きく κ が低減したのは、 MnO_6 八面体のヤーンテラー歪みによって大きな格子欠陥が生じたためである。この結果から、結晶構造が少し異なる物質と固溶体を作製することが κ の低減に有効という指針を得た。 Cr^{3+} 置換で κ を低減した試料に対して Mg^{2+} 置換によるホールドープを行い目標 \overline{ZT} を達成した $\text{Cu}(\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ ($\overline{ZT} = 0.046$) を熱電発電デバイスの P 型材料とした。

$\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) において電子キャリア密度を制御し、 $x = 0.6$ が最適であるとした。 Fe_3O_4 には電気伝導に関わる八面体型の B サイトと関わらない四面体型の A サイトがある。 $x = 0.6$ の各置換試料では、 σ は置換サイトによらず同程度であったが、 κ は A サイト置換試料で低くなることがわかった。これは導入される格子欠陥が与える局所歪が B サイトよりも A サイトの方が大きいためである。また、キュリー点以上でスピンエントロピーの寄与が加わるため S が増加すること明らかにした。目標 \overline{ZT} の達成率は 50 % であるが、 $\overline{ZT} = 0.018$ の $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$ を熱電発電デバイスの N 型材料とした。

安価で熱履歴に強いデバイスとして高温側の PN 材料間を金属電極で架橋せず、直接接合するデバイスを通電加熱焼結により作製した。低温側の金属電極としては安価な Ni などを用いることが望ましいが、金属-P 型材料間のショットキー障壁を下げられなかったため、Ag ペーストと Ag 板を採用した。この直接接合型デバイスの発電特性を大気中で評価した。大気中で 700 K 以上にすると P 型、N 型材料ともに酸化するため、高温側は最大で 700 K とした。現状では最大出力密度は 3 mW/cm^2 であり、P 型、N 型材料の熱電特性を用いて行ったシミュレーション結果の 6 % にとどまっている。出力向上には熱的接触の改善、最適電極材料の選択が必要である。さらに P 型、N 型材料に酸化防止コーティングを行い、高温側を 1200 K まで上げることができれば 300 mW/cm^2 まで出力の向上が見込める。

CuFeO_2 の冷中性子非弾性散乱実験により常磁性相と報告されていた $T_{\text{N1}} = 14.0 \text{ K}$ 以上の領域を調べ、低温相のスピン液体相と高温相のハイゼンベルグ常磁性相が 100 K 付近でクロスオーバーしていることを明らかにした。また、ハイゼンベルグ常磁性相においてもスピンの短距離相関が存在することを明らかにした。これが CuFeO_2 の室温以上における S の増加の原因であると考えられる。さらに、 Fe^{3+} の Al^{3+} 置換による磁気相関の希釈効果を調査した。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。